PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-177530

(43) Date of publication of application: 27.06.2003

(51)Int.CI.

G03F 7/032 C08F 2/44 C08F265/06 C08F290/06 C08F292/00 G02B 5/00 G02B 5/20 G02F 1/1335 G03F 7/004

(21)Application number: 2001-379809

(71)Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

13.12.2001

(72)Inventor: NAKAI HIDEYUKI

HOZUMI SHIGEO BABA KOJI ICHIKAWA KOJI

TAKEBE KAZUO

(54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition which generates no colored sticky foreign matter and enhances productivity and a color filter obtained using the composition and to provide a photosensitive composition capable of forming a colored image excellent in transmittance, contrast, sensitivity, resolution, solvent resistance and reliability in a liquid crystal cell and a color filter obtained using the composition.

SOLUTION: The photosensitive compositions comprise [A] a pigment having 0.01–0.10 μ m average particle diameter, [B] a binder resin, [C] an addition– polymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated bond, [D] a photopolymerization initiator and [E] a solvent. When a film formed from each of the photosensitive compositions is immersed in \geq 10 times (by weight) as much said solvent as the film, dissolution time is within 5 min.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-177530

(P2003-177530A)

(43)公開日 平成15年6月27日(2003.6.27)

-															
(51) Int.Cl.7		蘭別記号			FI					テーマコート*(参考)					
G03F	7/032			G 0	3 F	7/032				2H025					
C08F	2/44			CO.	8 F	2/44			Α	2H042					
									C	2H048					
265/06 290/06			265/06						2H091						
			290/06						4J011						
			審査請求	未請求	請求	項の数8	OL	全	17 頁)	最終頁に	戻く				
(21)出願番	月	特願2001-379809(P2001-	-379809)	(71)	出願人	000002	093								
						住友化	学工業	株式会	社						
(22)出顧日		平成13年12月13日(2001.12	2. 13)			大阪府	大阪市	中央区	北浜4	丁目 5 番33号	}				
		٠.		(72)	発明者	中井	英之								
						大阪市	此花区	春日出	中3丁	目1番98号	住				
		•	•			友化学	工業株	式会社	内						
				(72)	発明者	移積	滋郎								
						大阪市	此花区	春日出	中3丁	目1番98号	住				
						友化学	工業株	式会社	内						
				(74)	代理人	100093	285								
				-		弁理士	久保	山陰	£ (91	2名)					
		•		,		•									
				1		•				- 鳥終百に	停く				

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57)【要約】

【課題】着色付着異物を発生することなく、生産性の向上する感光性組成物及びそれを用いてなるカラーフィルタを提供する。また、透過率、コントラスト、感度、解像性、耐溶剤性、液晶セル信頼性に優れた着色画像を形成できる感光性組成物及びそれを用いてなるカラーフィルタを提供する。

【解決手段】 [A] 平均粒径が 0.01 μ m ~ 0.10 μ m である顔料、 [B] バインダー樹脂、 [C] エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物、 [D] 光重合開始剤、 [E] 溶剤、を含む感光性組成物であり、該感光性組成物は、該感光性組成物から形成された膜を10重量倍以上の量の該溶剤に浸漬した際の溶解時間が5分以内である感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] 平均粒径が0.01μm~0.10μmである顔料、[B] バインダー樹脂、[C] エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物、[D] 光重合開始剤、[E] 溶剤、を含む感光性組成物であり、該感光性組成物は、該感光性組成物から形成された膜を10重量倍以上の量の該溶剤に浸漬した際の溶解時間が5分以内であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】感光性組成物が、更に[F]2個以上のエポキシ基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項3】顔料が、感光性組成物における固形分基準で25~50重量%含有されていることを特徴とする請求項1または2に記載の感光性組成物。

【請求項4】バインダー樹脂の酸価が、70~140の 範囲にあることを特徴とする請求項1~3のいずれかに 記載の感光性組成物。

【請求項5】バインダー樹脂の重量平均分子量が、5,000~50,000の範囲にあることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項6】請求項1~5のいずれかに記載の感光性組成物を用いてなるカラーフィルタ。

【請求項7】請求項1~5のいずれかに記載の感光性組成物を用いることを特徴とするカラーフィルタの製造方法

【請求項8】請求項1~5のいずれかに記載の感光性組成物を用いることを特徴とする着色画像の形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性組成物、詳しくはカラー液晶表示装置や撮像素子などに用いられる着色画像(画素とも呼ばれる)を形成するための感光性組成物並びにその感光性組成物を用いたカラーフィルタ及び着色画像の形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】カラー液晶表示装置や撮像素子などにおけるカラーフィルタは、通常、ガラス基板、フィルム基板、シリコンウェハーなどの基板上に、赤、緑及び青の三原色画像を形成することにより、製造されている。また、これら着色画像間である。そして、これら各色の着色画像を形成するには、遮光層がパターン形成された基板上に、各色に相当する顔料が分散された感光液をスピンコーターにはり物ーに塗布した後、加熱乾燥(プリベーク)して乾燥塗膜とし、その塗膜にパターニング露光し、現像後、熱硬化(ポストベーク)する方法が採用されている。これらの操作をカラーフィルタに必要とされる色毎に繰り返すとにより、各色の画像を得ている。また、ブラックマト

リックスの形成にも、黒色顔料を含む感光液を用いることがある。

【0003】近年、カラーフィルタの製造に用いられる 塗布装置として、スリット アンド スピン方式に代表さ れる省液コーターが使用されるようになってきた。この 省液コーターは、従来のスピンコーターに比べ、基材へ の塗布量が少量で塗布できるのでコスト面では優れる。 しかし、感光液の乾燥物がカラーフィルタ上に付着し易 いため、カラーフィルタの歩留まりが低下するという問題点があり、そのための対策として、一定時間が経過す るたびに溶剤を用いてスリット部分に付着した着色付着 異物の除去が行われている。しかしながら、頻繁に洗浄 を行っても、十分ではなく、生産性の面で改善が望まれ ていた。

【0004】本発明の目的は、着色付着異物を発生することなく、生産性の向上する感光性組成物及びそれを用いてなるカラーフィルタを提供することにある。また、本発明の目的は、透過率、コントラスト、感度、解像性、耐溶剤性、液晶セル信頼性に優れた着色画像を形成できる感光性組成物及びそれを用いてなるカラーフィルタを提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの問題を解決するため、鋭意検討の結果、本発明に到達した。本発明は、 $\begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} A \end{bmatrix}$ 平均粒径が $\begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix} 1$

[C] エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物、[D] 光重合開始剤、[E] 溶剤、を含む感光性組成物であり、該感光性組成物は、該感光性組成物から形成された膜を10重量倍以上の量の該溶剤に浸漬した際の溶解時間が5分以内である感光性組成物に係るものである。さらに、本発明は、[2] 感光性組成物が、更に[F] 2個以上のエポキシ基を有する化合物を含有する[1] に記載の感光性組成物に係るものである。また、本発明は、[3] 前記[1] または[2] に記載の感光性組成物を用いてなるカラーフィルタに係るものである。また、本発明は、[4] 前記

[1] または[2] に記載の感光性組成物を用いるカラーフィルタの製造方法に係るものである。また、本発明は、[5] 前記[1] または[2] に記載の感光性組成物を用いる着色画像の形成方法に係るものである。

[0006]

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の感光性組成物は、[A] 平均粒径が 0.01μ m $\sim0.10\mu$ mである顔料、[B] バインダー樹脂、[C] エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物、[D] 光重合開始剤、[E] 溶剤、を含む感光性組成物であり、該感光性組成物は、該感光性組成物で形成された膜を10 重量倍以上の量の該溶剤に浸漬した際の溶解時間が5 分以内である

ことを特徴とする。

【0007】本発明の感光性組成物で形成された膜の、 10 重量倍以上の量の溶剤への溶解時間が 5 分以内であることを確認する方法は、以下のとおりである。ガラス基板の表面上に、感光性組成物をスピンコート法で塗布したのち、100 で 3 分間乾燥して揮発分を揮発させて、膜〔厚さは 1.6μ m〕を形成する。その膜を、該膜の10 重量倍以上の量の溶剤〔感光性組成物に使用している溶剤と同じ溶剤〕に浸漬し、5 分間放置する。溶解後の溶剤の状態を目視により観察する。該ガラス基板 10 として、例えばコーニング社製のガラス基板「#705 9」が用いられる。

【0008】厚さ1. 6μ mで膜を形成するには、例えば感光性組成物を希釈する溶剤の使用量、回転塗布法で感光性組成物を塗布する際の回転速度、温度などを適宜選択すればよく、例えば厚さを大きくするには、溶剤の使用量を少なくしたり、回転数を低くしたり、温度を低くすればよく、厚さを小さくするには溶剤の使用量を多くしたり、回転数を高くしたり、温度を高くしたりすればよい。

【0009】本発明において使用される感光性組成物に 含まれる(A)顔料は、無機顔料であってもよいし、有 機顔料であってもよい。無機顔料としては、金属酸化物 や金属錯塩のような金属化合物が挙げられ、具体的に は、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、 銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン などの金属の酸化物又は複合金属酸化物が挙げられる。 また、有機顔料として具体的には、カラーインデックス (Colour Index) (ザ・ソサイアティ・オブ・ダイヤー ズ・アンド・カラーリスツ(The Society of Dyers and Colourists) 出版) で、ピグメント (Pigment) に分 類されている化合物が挙げられる。ブラックマトリック スを形成するには、黒色顔料を含有して黒色に着色され た感光性組成物を用いる。赤色画素、緑色画素、青色画 素などの色画素を形成するには、目的とする色画素に対 応する色の顔料を含有して各色に着色された感光性組成 物を用いる。

【0010】黒色顔料としては、例えばカーボンブラック、特開平5-311109号公報、特開平6-11613号公報等に記載の黒鉛、特開平4-322219号公報、特開平3-274503号公報等に記載の無機黒色顔料、特開平2-216102号公報等に記載のアゾ系ブラック色素、C. I. ピグメントブラック1、C. I. ピグメントブラック 7 などの黒色顔料などを用いることができる。黒色に着色された感光性組成物は、顔料として、赤色顔料、緑色顔料、青色顔料、黄色顔料、シアン色顔料、マゼンタ色顔料などを含有していてもよい。

【0011】各色に着色された感光性組成物は、各色の 3、C.I. ピグメントオレンジ64、C.I. ピグス 顔料を含有する。各色の顔料として1種の顔料を含有し 50 ントオレンジ71、C.I. ピグメントオレンジ73、

特別2003-177330

ていてもよいし、2種以上の顔料を含有していてもよ い。該顔料としては、例えばC. I. ピグメントイエロ -1、C. I. ピグメントイエロー3、C. I. ピグメ ントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、 C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメント イエロー15、C. I. ピグメントイエロー16、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエ ロー20、C. I. ピグメントイエロー24、C. I. ピグメントイエロー31、C. I. ピグメントイエロー 55、C. I. ピグメントイエロー60、C. I. ピグ メントイエロー61、C. I. ピグメントイエロー6 5、C. I. ピグメントイエロー71、C. I. ピグメ ントイエロー73、C. I. ピグメントイエロー74、 C. I. ピグメントイエロー81、C. I. ピグメント イエロー83、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー95、C. I. ピグメントイエ ロー97、C. I. ピグメントイエロー98、C. I. ピグメントイエロー100、C. I. ピグメントイエロ -101、C. I. ピグメントイエロー104、C. I. ピグメントイエロー106、C. I. ピグメントイ エロー108、C. I. ピグメントイエロー109、 C. I. ピグメントイエロー110、C. I. ピグメン トイエロー113、C. I. ピグメントイエロー11 4、C. I. ピグメントイエロー116、C. I. ピグ メントイエロー117、C. I. ピグメントイエロー1 19、C. I. ピグメントイエロー120、C. I. ピ グメントイエロー126、C. I. ピグメントイエロー 127、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー129、C. I. ピグメントイエロ -138、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントイ エロー151、C. I. ピグメントイエロー152、 C. I. ピグメントイエロー153、C. I. ピグメン トイエロー154、C. I. ピグメントイエロー15 5、C. I. ピグメントイエロー156、C. I. ピグ メントイエロー166、C. I. ピグメントイエロー1 68、C. I. ピグメントイエロー175、

【0012】C. I. ピグメントオレンジ1、C. I. ピグメントオレンジ5、C. I. ピグメントオレンジ1
3、C. I. ピグメントオレンジ14、C. I. ピグメントオレンジ16、C. I. ピグメントオレンジ17、C. I. ピグメントオレンジ17、C. I. ピグメントオレンジ34、C. I. ピグメントオレンジ36、C. I. ピグメントオレンジ38、C. I. ピグメントオレンジ40、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントオレンジ46、C. I. ピグメントオレンジ45、C. I. ピグメントオレンジ45、C. I. ピグメントオレンジ61、C. I. ピグメントオレンジ63、C. I. ピグメントオレンジ63、C. I. ピグメントオレンジ64、C. I. ピグメントオレンジ63、C. I. ピグメントオレンジ64、C. I. ピグメントオレンジ64、C. I. ピグメントオレンジ650、C. I. ピグメントオレンジ64、C. I. ピグメントオレンジ7200

【0013】C. I. ピグメントバイオレット1、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメント バイオレット23、C. I. ピグメントバイオレット2 9、C. I. ピグメントバイオレット32、C. I. ピ グメントバイオレット36、C. I. ピグメントバイオ レット38、

【0014】C. I. ピグメントレッド1、C. I. ピ グメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド4、C. I. ピグメントレッド 5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメント レッド7、C. I. ピグメントレッド8、C. I. ピグ メントレッド9、C. I. ピグメントレッド10、C. I. ピグメントレッド11、C. I. ピグメントレッド 12、C. I. ピグメントレッド14、C. I. ピグメ ントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド17、C. I. ピグメントレッド 18、C. I. ピグメントレッド19、C. I. ピグメ ントレッド21、C. I. ピグメントレッド22、C. I. ピグメントレッド23、C. I. ピグメントレッド 30、C. I. ピグメントレッド31、C. I. ピグメ 20 ントレッド32、C. I. ピグメントレッド37、C. I. ピグメントレッド38、C. I. ピグメントレッド. 40、C. I. ピグメントレッド41、C. I. ピグメ ントレッド42、C. I. ピグメントレッド48:1、 C. I. ピグメントレッド48:2、C. I. ピグメン トレッド48:3、C. I. ピグメントレッド48: 4、C. I. ピグメントレッド49:1、C. I. ピグ メントレッド49:2、C. I. ピグメントレッド5 0:1、C. I. ピグメントレッド52:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド 57、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピ グメントレッド58:2、C. I. ピグメントレッド5 8:4、C. I. ピグメントレッド60:1、C. I. ピグメントレッド63:1、C. I. ピグメントレッド 63:2、C. I. ピグメントレッド64:1、C. I. ピグメントレッド81:1、C. I. ピグメントレ ッド83、C. I. ピグメントレッド88、C. I. ピ. グメントレッド90:1、C. I. ピグメントレッド9 7、C. I. ピグメントレッド101、C. I. ピグメ ントレッド102、C. I. ピグメントレッド104、 C. I. ピグメントレッド105、C. I. ピグメント レッド106、C. I. ピグメントレッド108、C. I. ピグメントレッド112、C. I. ピグメントレッ ド113、C. I. ピグメントレッド114、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド1 23、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグ メントレッド146、C. I. ピグメントレッド14 9、C. I. ピグメントレッド150、C. I. ピグメ ントレッド151、C. I. ピグメントレッド166、 C. I. ピグメントレッド168、C. I. ピグメント 50 ニーダー法、硫酸法、アルカリ還元溶解法などの公知の

レッド170、C. I. ピグメントレッド171、C. I. ピグメントレッド172、C. I. ピグメントレッ ド174、C. I. ピグメントレッド175、C. I. ピグメントレッド176、C. I. ピグメントレッド1 77、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグ メントレッド179、C. I. ピグメントレッド18 0、C. I. ピグメントレッド185、C. I. ピグメ ントレッド187、C. I. ピグメントレッド188、 C. I. ピグメントレッド190、C. I. ピグメント 10 レッド193、C. I. ピグメントレッド194、C. I. ピグメントレッド202、C. I. ピグメントレッ ド206、C. I. ピグメントレッド207、C. I. ピグメントレッド208、C. I. ピグメントレッド2 09、C. I. ピグメントレッド215、C. I. ピグ メントレッド216、C. I. ピグメントレッド22 0、C. I. ピグメントレッド224、C. I. ピグメ ントレッド226、C. I. ピグメントレッド242、 C. I. ピグメントレッド243、C. I. ピグメント レッド245、C. I. ピグメントレッド254、C. I. ピグメントレッド255、C. I. ピグメントレッ ド264、C. I. ピグメントレッド265、

【0015】C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー 15:4、C. I. ピグメントブルー15:6、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリー ン7、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグ メントプラウン23、C. I. ピグメントブラウン25 などが挙げられる。

【0016】該顔料の中でも、好ましい顔料としては、 C. I. ピグメントイエロー117、C. I. ピグメン トイエロー128、C. I. ピグメントイエロー12 9、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグ メントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー1 85、C. I. ピグメントレッド209、C. I. ピグ メントレッド242、C. I. ピグメントレッド25 4、C. I. ピグメントブラック 1、ピグメントブラッ ク7などが挙げられ、特に好ましくはC. I. ピグメン トイエロー150、C. I. ピグメントレッド254、 C. I. ピグメントブラック1、ピグメントブラック7 である。

【0017】本発明において、顔料の平均粒径は、0. 01μ m~0. 10μ mであり、好ましくは0. 02~ 0. 08 μ m である。顔料の平均粒径は、電子顕微鏡写 真から一次粒子の大きさを直接計測して、平均をとる。 具体的には、個々の一次粒子の短軸径と長軸径を計測 し、その平均をその粒子の粒径とした。50個以上の粒 子についてこれを測定し、平均粒径とした。

【0018】本発明における平均粒径0.01μm~ 0.10μmの顔料を得るには、特に限定されないが、

方法により微粒化することができる。微粒化された顔料は、通常の公知の方法により溶剤に分散し、顔料分散液とし、更に、バインダー樹脂やその他の成分と混合され、感光性組成物として供される。

【0019】本発明の感光性組成物は、顔料分散剤を含有することにより、顔料を均一に分散された状態で含有することができ、均一に着色された着色パターンを得ることができるので、顔料分散剤を含有することが好ましい。このような顔料分散剤としては、例えばポリエステル系高分子分散剤、アクリル系高分子分散剤、ポリウレタン系高分子分散剤などの分散剤、カチオン系界面活性剤などの界面活性剤などが挙げられ、それぞれ単独で又は2種以上を組合わせて用いられる。好ましくは、ポリエチレンイミン系分散剤又はウレタン系分散剤である。

【0020】このような顔料分散剤を含有する場合、その含有量は、顔料1質量部あたり通常0.01質量部以上、好ましくは0.05質量部以上であり、通常1質量部以下、好ましくは0.5質量部以下である。

【0021】本発明における顔料分散液を得る一例について述べる。先ず、顔料をフラッシング処理したり、ニーダー、エクストルーダ、ボールミル、2本又は3本ロールミルでバインダー樹脂と混練する。好ましい混練法としては、顔料とバインダー樹脂に溶剤を加え均一に混合した後、2本又は3本ロールを用い、必要によっては加熱しながら混練し、顔料とバインダー樹脂を十分になじませ、均一の着色体を得る方法や、顔料を食塩などの水溶性無機塩を用いた場合は水洗によりこれを取り除いておく。次に、顔料と必要に応じ分散剤、更に必要に応じ他の構成成分、例えば後述するバインダー樹脂やその他の素材を溶媒と混合し、各種の分散機を使用して混合し、湿式分散(一次分散)を行なう。

*【0022】得られた分散液を、目的の粒子サイズ分布になるまで、より微細なビーズを用いて再度湿式分散 (二次分散)を行なう。又は、湿式分散した分散液を遠心分離によって分別したり、デカンテーションしたりして、粗大粒子を除去し目的の粒子サイズとサイズ分布を有する粒子を得ることができる。分散機としては、従来公知のものを使用することができる。例を挙げると、ホモジナイザー、ニーダー、ボールミル、2本又は3本ロ

ールミル、ペイントシェーカー、サンドグラインダー、

0 ダイノミル等のサンドミルを挙げることができる

【0023】本発明においては、前記顔料は、所望により、その粒子表面をポリマーで改質して使用することができる。顔料を改質するポリマーとしては、例えば、特開平8-259876号公報等に記載されたポリマーや、市販の各種の顔料分散用のポリマー又はオリゴマー等を挙げることができる。具体的にはアクリル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル樹脂、マレイン酸樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂等を挙げることができる。樹脂で処理された加工顔料の形態としては、樹脂と顔料が均一に分散している粉末、ペースト状、ペレット状が好ましい。

【0024】感光性組成物における顔料の含有量は、揮発成分が揮発した後の固形分に対して質量分率で、通常20%以上60%以下、好ましくは25%以上50%以下である。

【0025】本発明における(B)バインダー樹脂は、感光性組成物層に、その光線未照射領域が現像液に溶解する性質を付与する成分であり、また感光性組成物層や形成された着色パターンにおいて顔料を分散させる分散媒として機能するものである。該バインダー樹脂としては、例えばアクリル系共重合体であってもよいし、式(I)

〔式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 40%素原子又はメチル基を示し、Xは式(I-1)~(I-10~5のアルキル基又はハロゲン原子を示し、 R^4 は水 % 6)

のいずれかで示される2価の残基を示し、R³は置換基 50 を有していてもよい炭素数1~10のアルキレン基を示

し、mは0~5の整数を示し、nは1~10の整数を示す。〕で示される化合物と多塩基酸又はその無水物との縮重合物(特開平4-355450号公報、特開平9-40745号公報、特開平09-325494号公報、特開2000-281738公報)であってもよい。

【0026】アクリル系共重合体としては、例えばカルボキシル基含有モノマー及びこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体が挙げられる。カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば不飽和モノカルボン酸や、不飽和ジカルボン酸、不飽和トリカルボン酸などの不飽和多価カルボン酸などの分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸が挙げられる。ここで、不飽和モノカルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、αークロルアクリル酸、けい皮酸などが挙げられる。不飽和ジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸などが挙げられる。不飽和多価カルボン酸は、その酸無水物、具体的には無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などであってもよい。

【0027】また、不飽和多価カルボン酸は、そのモノ(2ーメタクリロイロキシアルキル)エステルであってもよく、具体的には、例えばこはく酸モノ(2ーメタクリロイロキシエチル)、こはく酸モノ(2ーメタクリロイロキシエチル)、フタル酸モノ(2ーアクリロイロキシエチル)、フタル酸モノ(2ーメタクリロイロキシエチル)などであってもよい。不飽和多価カルボン酸は、その両末端ジカルボキシポリマーのモノ(メタ)アクリレートであってもよく、具体的にはωーカルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレートなどであってもよい。該カルボキシル基含有モノマーは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0028】該カルボキシル基含有モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、例えばスチレン、αーメチルスチレン、οービニルトルエン、mービニルトルエン、pービニルトルエン、pービニルトルエン、pークロルスチレン、οーメトキシスチレン、mーメトキシスチレン、pーメトキシスチレン、oービニルベンジルメチルエーテル、mービニルベンジルメチルエーテル、oービニルベンジルグリシジルエーテル、mービニルベンジルグリシジルエーテル、ンジルグリシジルエーテル、インデンなどの芳香族ビニル化合物。

【0029】メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、nープロピルアクリレート、iープロピルメタクリレート、iープロピルアクリレート、nーブチルアクリレート、iーブチルメタクリレート、iーブチルアクリレート、iーブチルメタクリレー

ト、secープチルアクリレート、secープチルメタ クリレート、tープチルアクリレート、tープチルメタ クリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2ーヒドロキシプロ ピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレ ート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒド ロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチル アクリレート、2.-ヒドロキシブチルメタクリレート、 3-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブ チルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレー ト、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアク リレート、アリルメタクリレート、ベンジルアクリレー ト、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレ ート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルアクリ レート、フェニルメタクリレート、2-メトキシエチル アクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2 ーフェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチ ルメタクリレート、メトキシジエチレングルコールアク リレート、メトキシジエチレングルコールメタクリレー ト、メトキシトリエチレングルコールアクリレート、メ トキシトリエチレングルコールメタクリレート、メトキ シプロピレングルコールアクリレート、メトキシプロピ レングルコールメタクリレート、メトキシジプロピレン グルコールアクリレート、メトキシジプロピレングルコ ールメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソ ボルニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルアク リレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレート、2 ーヒドロキシー3ーフェノキシプロピルアクリレート、 2-ヒドロキシー3-フェノキシプロピルメタクリレー ト、グリセロールモノアクリレート、グリセロールモノ メタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステル類、 【0030】2-アミノエチルアクリレート、2-アミ ノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルア クリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレー ト、2-アミノプロピルアクリレート、2-アミノプロ ピルメタクリレート、2-ジメチルアミノプロピルアク リレート、2-ジメチルアミノプロピルメタクリレー ト、3-アミノプロピルアクリレート、3-アミノプロ ピルメタクリレート、3-ジメチルアミノプロピルアク リレート、3-ジメチルアミノプロピルメタクリレート などの不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル類、 【0031】グリシジルアクリレート、グリシジルメタ クリレートなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステル 類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安 息香酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類、ビニ

ルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルグリ

シジルエーテルなどの不飽和エーテル類、アクリロニト

リル、メタクリロニトリル、αークロロアクリロニトリ

ル、シアン化ビニリデンなどのシアン化ビニル化合物、

50 アクリルアミド、メタクリルアミド、αークロロアクリ

ルアミド、N-2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、 N-2-ヒドロキシエチルメタクリルアミドなどの不飽 和アミド類、

【0032】マレイミド、Nーフェニルマレイミド、Nーシクロへキシルマレイミドなどの不飽和イミド類、1,3ープタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの脂肪族共役ジエン類、ポリスチレン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリーnーブチルアクリレート、ポリーnーブチルスタクリレート、ポリーカーブチルスタクリレート、ポリカーカーブチルスタクリロイル基を有するマクロモノマー類などを挙げることができる。これらのモノマーは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して使用することができる。該共重合体におけるカルボキシル基含有モノマー単位の含有量は、質量分率で通常10~50%程度、好ましくは15~40%程度である。

【0033】該アクリル系重合体としては、例えば(メ タ) アクリル酸/メチル (メタ) アクリレート共重合 体、(メタ) アクリル酸/ベンジル(メタ) アクリレー ト共重合体、(メタ) アクリル酸/2-ヒドロキシエチ ル (メタ) アクリレート/ベンジル (メタ) アクリレー ト共重合体、(メタ) アクリル酸/メチル (メタ) アク リレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、 (メ タ) アクリル酸/メチル (メタ) アクリレート/ポリメ チルメタクリレートマクロモノマー共重合体、(メタ) アクリル酸/ベンジル (メタ) アクリレート/ポリスチ レンマクロモノマー共重合体、 (メタ) アクリル酸/ベ ンジル (メタ) アクリレート/ポリメチルメタクリレー トマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート/ベンジル (メ タ) アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合 体、(メタ) アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メ タ) アクリレート/ベンジル (メタ) アクリレート/ポ リメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタ クリル酸/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート/ N-フェニルマレイミド共重合体、(メタ) アクリル酸 /こはく酸モノ (2-アクリロイロキシエチル) /スチ レン/ベンジル(メタ)アクリレート/N-フェニルマ レイミド共重合体、(メタ)アクリル酸/こはく酸モノ (2-アクリロイロキシエチル) /スチレン/アリル (メタ) アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合 体 (メタ) アクリル酸/ベンジル (メタ) アクリレート /N-フェニルマレイミド/スチレン/グリセロールモ ノ (メタ) アクリレート共重合体などが挙げられる。な お、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタ クリレートであることを示す。

【0034】中でもベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン共重合体、メチルメタクリレート/メタクリル酸/ル酸共重合体、メチルメタクリレート/メタクリル酸/

スチレン共重合体などが好ましい。

【0035】該アクリル系重合体は、そのポリスチレン 換算重量平均分子量が3,000~400,000の範 囲であることが好ましく、より好ましくは5,000~ 50,000の範囲である。また、酸価は30~250 が好ましく、より好ましくは70~140の範囲である。

12

【0036】次にバインダー樹脂として使用し得る上記式(I)で示される化合物と多塩基酸又は多塩基酸無水10 物とを縮重合させて得られる生成物について説明する。多塩基酸としては、例えばマレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4,4'ージフタル酸をはじめとするピフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸などが挙げられる。多塩基無水物としては、上記多塩基酸の酸無水物などが挙げられる。該多塩基酸又は20 その酸無水物はそれぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0037】多塩基酸又は多塩基酸無水物の使用量は、式(I)で示される化合物のモル部数(OH基当量部数)と多塩基酸又はその多塩基酸無水物のモル部数の合計量に対して物質量比(モル比)で5%以上95%以下、さらには10%以上90%以下程度であることが好ましい。縮重合物の酸価は70~140程度であることが好ましい。該バインダー樹脂の中でも、式(I)で示される化合物と多塩基酸もしくは多塩基酸無水物との縮重合物が好ましく、さらには式(I)におけるXが式(I-1)で示される2価の残基である化合物と多塩基

酸もしくは多塩基酸無水物との縮重合物が好ましい。該 バインダー樹脂は、感光性組成物の固形分に対して質量 分率で通常5%以上90%以下、好ましくは10%以上 60%以下の範囲で用いられる。

【0038】本発明における(C)エチレン性不飽和結合を有し付加重合可能な化合物としては、例えば末端にエチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれ、モノマーであってもよいし、2量体、3量体及びオリゴマーなどのプレポリマーであってもよいし、それらの混合物やそれらの共重合体などであってもよい。

【0039】該モノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドなどがあげられる。

【0040】該不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルとしては、例えばエチレングリコ 50 ールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリ

レート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テト ラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリ コールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアク リレート、トリメチロールプロパンドリアクリレート、 トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロ ピル) エーテル、トリメチロールエタントリアクリレー ト、ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-シクロ ヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリ コールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリ レート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペン タエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリス リトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキ サアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソル ビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアク リレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(ア クリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ポリエス テルアクリレートオリゴマーなどのアクリル酸エステ ル、

【0041】テトラメチレングリコールジメタクリレー ト、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペ ンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプ ロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリ メタクリレート、エチレングリコールジメタクリレー ト、1、3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサ ンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジ メタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレ ート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジ ペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリ スリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメ タクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビ ス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロ ポキシ)フェニル] ジメチルメタン、ビスー [p-(メ タクリルオキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタンな どのメタクリル酸エステル、

【0042】エチレングリコールジイタコネート、プロ ピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオ ールジイタコネート、1, 4ーブタンジオールジイタコ ネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペ ンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテト ライタコネートなどのイタコン酸エステル、エチレング リコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジ クロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、 ソルビトールテトラジクロトネートのクロトン酸エステ ルなど、エチレングリコールジイソクロトネート、ペン タエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテ トライソクロトネートなどのイソクロトン酸エステル、 エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコー ルジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソル ビトールテトラマレートなどのマレイン酸エステルなど が挙げられる。

【0043】該不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドとしては、例えばメチレンビスーアクリルアミド、メチレンビスーメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスーアクリルアミド、ジエチレントリアミメトリスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、エシリレンビスアクリルアミ

14

メテレンピスーメタクリルアミド、シエテレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミドなどが挙げられる。

【0044】モノマーの他の例としては、例えば1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネ

〔式中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。〕で示されるビニルモノマーを付加させて得られるビニルウレタン化合物などが挙げられる。

【0045】該ビニルウレタン化合物は、1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有する化合物である(特公昭48-41708号公報)。特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートも挙げられる。日本接着協会誌Vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。該エチレン性不飽和結合を有し付加重合可能な化合物の使用量は、組成物の固形分に対して質量分率で通常0.5%以上50%以下、好ましくは1%以上40%以下である。

【0046】本発明における(D)光重合開始剤としては、エチレン性不飽和結合を有し付加重合可能な化合物の重合を開始させうる化合物であれば、特に限定されるものではなく、アセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、トリアジン系光重合開始剤、オキサジアゾール系光重合開始剤などを用いることができる。

【0047】アセトフェノン系光重合開始剤としては、例えばジエトキシアセトフェノン、2ーヒドロキシー2ーメチルー1ーフェニルプロパンー1ーオン、ベンジルジメチルケタール、2ーヒドロキシー2ーメチルー1ー〔4ー(2ーヒドロキシエトキシ)フェニル〕プロパンー1ーオン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2ーメチルー2ーモルホリノー1ー(4ーメチルチオフェニル)プロパンー1ーオン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルホリノフェニル)ブ50タンー1ーオン、2ーヒドロキシー2ーメチルー1ー

[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパン-1-オンのオリゴマーなどが挙げられる。

【0048】ベンソイン系光重合開始剤としては、例えばベンソイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン エチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン系光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、4ーベンゾイルー4'ーメチルジフェニルサルファイド、3,3',4,4'ーテトラ(tertーブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6ートリメチルベンゾフェノンなどが挙げられる。【0049】チオキサントン系光重合開始剤としては、例えば2ーイソプロピルチオキサントン、4ーイソプロピルチオキサントン、2,4ージエチルチオキサントン、2,4ージクロロチオキサントン、1ークロロー4ープロポキシチオキサントンなどが挙げられる。

【0050】トリアジン系光重合開始剤としては、例え ば2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキ シスチリルーsートリアジン、2,4ービス(トリクロ ロメチル) -6- (1-p-ジメチルアミノフェニルー 1, 3-ブタジエニル) -s-トリアジン、2-トリク ロロメチルー4-アミノー6-p-メトキシスチリルー s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビスートリクロロメチルーs-トリアジン、2-(4-メトキシーナフトー1ーイル)-4,6-ビスートリク ロロメチルーs-トリアジン、2-(4-エトキシーナ フト-1-イル) -4, 6-ビス-トリクロロメチルー s-トリアジン、2-(4-ブトキシーナフト-1-イ ル) -4, 6-ビスートリクロロメチルーsートリアジ ン、2-[4-(2-メトキシエチル)ーナフト-1-イル] -4, 6-ビスートリクロロメチルーsートリア ジン、2- [4-(2-エトキシエチル)ーナフト-1 ーイル] -4, 6ービスートリクロロメチルーsートリ アジン、2-「4-(2-ブトキシエチル)ーナフトー 1-イル] -4, 6-ビスートリクロロメチルーs-ト リアジン、2-(2-メトキシーナフト-1-イル)-4, 6-ビスートリクロロメチル-s-トリアジン、2 - (6-メトキシ-5-メチルーナフト-2-イル)ー 4, 6-ビスートリクロロメチルーs-トリアジン、2 - (6-メトキシーナフトー2ーイル) ー4, 6ービス ートリクロロメチルーsートリアジン、2-(5-メト キシーナフトー1ーイル) -4,6-ビスートリクロロ メチル-s-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシー ナフトー1ーイル)ー4,6ービスートリクロロメチル -s-トリアジン、2-(6-エトキシーナフト-2-イル)-4,6-ビスートリクロロメチルーsートリア ジン、2-(4,5-ジメトキシーナフト-1-イル) -4,6-ビスートリクロロメチル-s-トリアジン、 4- [p-N, N-ジ (エトキシカルボニルメチル) ア 50 16

ミノフェニル] -2, 6-ジ(トリクロロメチル) -s ートリアジン、4- (o-メチル-p-N, N-ジ (エ トキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2,6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4-[p- $N. N-\mathcal{V}(2) = (2.6)$ ージ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- [o ーメチルーp-N, N-ジ (クロロエチル) アミノフェ ニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリア ジン、4-(p-N-クロロエチルアミノフェニル)-10 2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4 - (p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニ ル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジ ン、4- [p-N, N-ジ (フェニル) アミノフェニ ル] -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジ ン、4- (p-N-クロロエチルカルボニルアミノフェ ニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリア ジン、4- [p-N-(p-メトキシフェニル) カルボ ニルアミノフェニル) 2, 6-ジ(トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (m-N, N-ジ (エトキシカ ルボニルメチル) アミノフェニル] -2, 6-ジ(トリ クロロメチル) -s-トリアジン、4- [m-ブロモー p-N, N-ジ (エトキシカルボニルメチル) アミノフ ェニル]-2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- [m-クロロ-p-N, N-ジ (エトキシ カルボニルメチル) アミノフェニル] -2, 6-ジ(ト リクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m-フロロ -p-N, N-ジ (エトキシカルボニルメチル) アミノ フェニル] -2, 6-ジ(トリクロロメチル) -s-ト リアジン、4- [o-ブロモ-p-N, N-ジ (エトキ シカルボニルメチル) アミノフェニル] -2,6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- [o-ク ロロ-p-N, N-ジ (エトキシカルボニルメチル) ア ミノフェニルー2,6ージ(トリクロロメチル)ーsー トリアジン、4-[o-フロロ-p-N, N-ジ (エト キシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2,6-ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - ブ ロモー p - N, N - ジ (クロロエチル) アミノフェニ ル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジ ン、4-[o-クロロ-p-N, N-ジ(クロロエチ ν) -s -トリアジン、4 - [o -フロローp - N, Nージ (クロロエチル) アミノフェニル] -2, 6-ジ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m-ブ ロモーρーN, Nージ (クロロエチル) アミノフェニ ル] -2, 6-ジ(トリクロロメチル) -s-トリアジ ン、4- (m-クロロ-p-N, N-ジ (クロロエチ ル) アミノフェニル] -2, 6-ジ(トリクロロメチ ν) -s-トリアジン、4-(m-フロローp-N, N)ージ (クロロエチル) アミノフェニル] -2, 6ージ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m-ブ

ロモーp-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニ ル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジ ン、4-(m-クロローp-N-エトキシカルボニルメ チルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチ ル) -s-トリアジン、4-(m-フロローp-N-エ トキシカルボニルメチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4-(o-ブ ロモーp-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニ ル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジ ン、4-(o-クロローp-N-エトキシカルボニルメ チルアミノフェニル) -2, 6-ジ(トリクロロメチ ν) -s-トリアジン、4-(o-フロローp-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) -2,6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4-(m-ブ ロモーp-N-クロロエチルアミノフェニル) -2, 6 ージ (トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m -クロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) -2. 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4 - (m-フロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニ ル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジ ン、4-(o-ブロモーp-N-クロロエチルアミノフ エニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリ アジン、4-(o-クロロ-p-N-クロロエチルアミ ノフェニル) −2, 6 −ジ (トリクロロメチル) −s− トリアジン、4-(o-フロロ-p-N-クロロエチル アミノフェニル) -2, 6-ジ(トリクロロメチル) sートリアジンなどが挙げられる。

【0051】オキサジアゾール系光重合開始剤として は、例えば2-トリクロロメチル-5-スチリル-1、 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチルー5 - (p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾ ール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチ リル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5- (p-ブトキシスチリル)-1,3,4 ーオキサジアゾール、2-トリクロロメチルー5- (p ーヒドロキシスチリル) -1, 3, 4-オキサジアゾー ル、2-トリクロロメチル-5-(p-クロロスチリ ル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロ メチル-5-(p-メトキシフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-ブトキシフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、 2-トリクロロメチルー5-(2-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5 (β-(2-ベンゾフリル)ビニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(β-(6-メトキシ-2-ベンゾフリル) ビニル) -1,3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5 - (2-ベンゾフリル)-1,3,4-オキサジアゾー ルなどが挙げられる。

【0052】また、光重合開始剤として、例えば2,

4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,2'ービス(oークロロフェニル)ー4,4',5,5'ーテトラフェニルー1,2'ービイミダゾール、10ーブチルー2ークロロアクリドン、2ーエチルアントラキノン、ベンジル、9,10ーフェナンスレンキノン、カンファーキノン、フェニルグリオキシル酸メチル、チタノセン化合物などを用いることもできる。該光重合開始剤の中でも、トリクロロメチル基が導入されているトリアジン系光重合開始剤や、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルホリノフェニル)ブタンー1ーオンが好ましく用いられる。

18

【0053】トリクロロメチル基が導入されているトリ アジン系光重合開始剤としては、例えば2, 4-ビス (トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシフェニル)-1,3,5ートリアジン、2,4ービス(トリクロロ メチル) -6-(4-メトキシナフチル) -1, 3, 5ートリアジン、2、4ービス(トリクロロメチル)~-6 ーピペロニルー1, 3, 5ートリアジン、2, 4ービス (トリクロロメチル) -6-(4-メトキシスチリル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロ メチル) -6-[2-(5-メチルフラン-2-イル)]エテニル〕-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (フラン-2 - 1)]ル) エテニル] -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビ ス (トリクロロメチル) -6- [2-(4-ジエチルア [5](1) = [トリアジン、2,4ービス(トリクロロメチル)-6-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル) エテニル] - 、 1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。該光重合開 始剤は、それぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用 することができる。

【0054】本発明の感光性組成物は、光重合開始助剤

を含有していてもよい。該光重合開始助剤としては、例えばトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4ージメチルアミノ安息香酸メチル、4ージメチルアミノ安息香酸2ーエチルへキシル、安息香酸2ージメチルアミノ安息香酸2ーエチルへキシル、安息香酸2ージメチルアミノエチル、N,Nージメチルパラトルイジン、404,4'ービス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(通称ミヒラーズケトン)、4,4'ービス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、9,10ージメトキシアントラセン、2ーエチルー9,10ージエトキシアントラセン、2ーエチルー9,10ージエトキシアントラセンなどが挙げられる。これら光重合開始助剤はそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0055】該光重合開始助剤を用いる場合、その使用 量は光重合開始剤1モルに対して通常は0.01モル以 50 上10モル以下である。光重合開始剤及び光重合開始助 剤の合計使用量は、感光性組成物の固形分に対して質量 分率で通常1%以上50%以下、好ましくは3%以上3 0%以下である。

【0056】溶剤としては、例えばエステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類などが挙げられる。エステル類としては、例えば酢酸エチル、酢酸ーnーブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソプロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸エチル、コーオキシプロピオン酸メチル、3ーオキシプロピオン酸メチル、3ーオキシプロピオン酸エチルなどの3ーオキシプロピオン酸アルキルエステル類、

【0057】3ーメトキシプロピオン酸メチル、3ーメトキシプロピオン酸エチル、3ーエトキシプロピオン酸エチル、2ーオキシプロピオン酸エチル、2ーオキシプロピオン酸プロピオン酸エチル、2ーオキシプロピオン酸プロピオン酸エチル、2ーオキシプロピオン酸プロピオン酸エチル、2ーメトキシプロピオン酸プロピル、2ーエトキシプロピオン酸メチル、2ーオトキシプロピオン酸メチル、2ーオトキシプロピオン酸エチル、2ーオキシー2ーメチルプロピオン酸エチル、2ーオキシー2ーメチルプロピオン酸エチル、2ーオトキシー2ーメチルプロピオン酸エチル、2ーオトキシー2ーメチルプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸エチル、2ーオキソブタン酸メチル、2ーオキソブタン酸エチルなどが挙げられる。

【0058】エーテル類としては、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどが挙げられる。ケトン類としては、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2ーヘプタノン、3ーヘプタノンなどが挙げられる。芳香族炭化水素類としては、例えばトルエン、キシレンなどが挙げられる。

【0059】該溶剤の中でも、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、プチルカルビトールアセ 50

テート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどが好ましく用いられる。該溶剤は、単独で又は2種以上を混合して用いられ、その使用量は、感光性組成物における固形分の濃度が質量分率で通常2%以上50%以下の範囲となるように選択される。

20

【0060】本発明の感光性組成物において、さらに (F) 2個以上のエポキシ基を有する化合物(以下、 「多官能性エポキシ化合物」という。)を含有すること は、例えばカラーフィルタの形成工程におけるポストベ 一クのときに、熱による硬化反応を促進するので好まし い。該多官能性エポキシ化合物は、低分子化合物でも高 分子化合物でもよく、その例としては、ビスフェノール A系エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA系エポキシ 樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、水素化ビスフ エノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹 脂、環式脂肪族系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹 脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジルアミン系樹 脂、エポキシ化油等のエポキシ樹脂; 前記エポキシ樹脂 の臭素化誘導体や、トリス (グリシジルフェニル) メタ ン、トリグリシジルイソシアヌレート等を挙げることが できる。これらの多官能性エポキシ化合物のうち、ビス フェニルA系エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA系 エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族 系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジ ルアミン系樹脂、トリス(グリシジルフェニル)メタン 等のエポキシ基を2~100個有する化合物が、カラー フィルタの硬度が高く、かつ感放射線性組成物の現像性

に対する悪影響が少ない点で好ましい。

る。本発明における多官能性エポキシ化合物の使用量 は、(B) バインダー樹脂100重量部に対して、通常 1~80重量部、好ましくは5~50重量部である。 【0062】本発明の感光性組成物は、熱重合防止剤、 充填剤、バインダー樹脂以外の高分子化合物、界面活性 剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止 剤などの添加剤を含有していてもよい。熱重合防止剤 は、例えば感光性組成物の保存中に(C)1個以上のエ チレン性不飽和結合を有し付加重合可能な化合物が熱重 合を開始してしまうことを防止するために含有される。 該熱重合防止剤としては、例えばハロイドキノン、p-メトキシフェノール、ジーtーブチルーpークレゾー ル、ピロガロール、tーブチルカテコール、ベンゾキノ ン、4, 4'ーチオビス(3-メチルー6-tーブチル フェノール)、2,2'ーメチレンビス(4ーメチルー 6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒ ドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合 防止剤を含有する場合、その含有量は、感光性組成物の 全量に対して質量分率で通常0.01%以上5%以下程

【0061】本発明において、多官能性エポキシ化合物

は、単独で又は2種以上を混合して使用することができ

【0063】充填剤としては、例えばガラス、アルミナ などが挙げられる。バインダー樹脂以外の高分子化合物 としては、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル 酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポ リフロロアルキルアクリレートなどが挙げられる。界面 活性剤は、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性 剤、アニオン系界面活性剤のいずれであってもよい。密 着促進剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、 ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (2-メトキ シエトキシ) シラン、N-(2-アミノエチル) -3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-ア ミノエチル) -3-アミノプロピルトリメトキシシラ ン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリ シドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキ シプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エ ポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3 ークロロプロピルメチルジメトキシシラン、3ークロロ プロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロ ピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリ メトキシシランなどが挙げられる。

【0064】酸化防止剤としては、例えば2,2ーチオビス(4ーメチルー6ーtープチルフェノール)、2,6ージーtープチルフェノールなどが挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えば2ー(3ーtーブチルー5ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5ークロロベングトリアゾール、アルコキシベングフェノンなどが挙げられる。凝集防止剤としては、例えばポリアクリル酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0065】感光性組成物は、有機カルボン酸、有機ア ミノ化合物などを含有していてもよい。有機カルボン酸、30 としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉 草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント 酸、カプリル酸などの脂肪族モノカルボン酸、シュウ 酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピ メリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブ ラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチル マロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シ トラコン酸などの脂肪族ジカルボン酸、トリカルバリル 酸、アコニット酸、カンホロン酸などの脂肪族トリカル ボン酸、安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト 酸、メシチレン酸などの芳香族モノカルボン酸、フタル 酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリ メシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸などの芳香族ポ リカルボン酸、フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒド ロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ 酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シ ンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸などの分子量 1000以下の低分子量有機カルボン酸などが挙げられ

【0066】有機アミノ化合物としては、通常、分子量 50 オール、4ーアミノー1,2ーブタンジオール、4ーア

22

1000以下の低分子量有機アミノ化合物が用いられ、例えば n ープロピルアミン、イソプロピルアミン、n ープチルアミン、イソプチルアミン、t ープチルアミン、n ーペンチルアミン、n ーペキシルアミン、n ーペンチルアミン、n ーオクチルアミン、n ーノニルアミン、n ーデシルアミン、n ーウンデシルアミン、n ードデシルアミン、シクロヘキシルアミン、o ーメチルシクロヘキシルアミン、mーメチルシクロヘキシルアミン、pーメチルシクロヘキシルアミン、o ーエチルシクロヘキシルアミン、pーエチルシクロヘキシルアミンなどのモノ(シクロ)アルキルアミン類、

【0067】メチル・エチルアミン、ジエチルアミン、 メチル・nープロピルアミン、エチル・nープロピルア ミン、ジーnープロピルアミン、ジイソプロピルアミ ン、ジーnーブチルアミン、ジイソプチルアミン、ジー tーブチルアミン、ジーnーペンチルアミン、ジーnー ヘキシルアミン、メチル・シクロヘキシルアミン、エチ ル・シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンな どのジ(シクロ)アルキルアミン類、ジメチル・エチル アミン、メチル・ジエチルアミン、トリエチルアミン、 ジメチル・nープロピルアミン、ジエチル・nープロピ ルアミン、メチル・ジ-n-プロピルアミン、エチル・ ジーnープロピルアミン、トリーnープロピルアミン、 トリイソプロピルアミン、トリーnーブチルアミン、ト リイソブチルアミン、トリー t ーブチルアミン、トリー n-ペンチルアミン、トリーn-ヘキシルアミン、ジメ チル・シクロヘキシルアミン、ジエチル・シクロヘキシ ルアミン、メチル・ジシクロヘキシルアミン、エチル・ ジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミンな どのトリ (シクロ) アルキルアミン類、

【0068】2ーアミノエタノール、3ーアミノー1ープロパノール、1ーアミノー2ープロパノール、4ーアミノー1ープタノール、5ーアミノー1ーペンタノール、6ーアミノー1ーへキサノール、4ーアミノー1ーシクロヘキサノールなどのモノ(シクロ)アルカノールアミン類、ジエタノールアミン、ジーnープタノールアミン、ジイソプタノールアミン、ジーnーペンタノ40ールアミン、ジーnーヘキサノールアミン、ジ(4ーシークロヘキサノール)アミンなどのジ(シクロ)アルカノールアミン類、

【0069】トリエタノールアミン、トリーnープロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリーnーブタノールアミン、トリーコーペンタノールアミン、トリーnーペキサノールアミン、トリ(4-シクロペキサノール)アミンなどのトリ(シクロ)アルカノールアミン、3-アミノー1,2-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-プロパンジオール、2-アミノー1,3-アリス・1,4-アミノー1,3-アリス・1,4-アミノー1,3-アリス・1,4-アミノー1,3-アリス・1,4-アミノー1,3-アリス・1,4-アミノー1,3-アリス・1,4-アミノー1,3-アリス・1,4

ミノー1, 3ープタンジオール、4ーアミノー1, 2ーシクロヘキサンジオール、4ーアミノー1, 3ーシクロヘキサンジオール、3ージメチルアミノー1, 2ープロパンジオール、3ージエチルアミノー1, 2ープロパンジオール、2ージメチルアミノー1, 3ープロパンジオール、2ージエチルアミノー1, 3ープロパンジオールなどのアミノ(シクロ)アルカンジオール類、

【0070】1ーアミノシクロペンタンメタノール、4ーアミノシクロペンタンメタノール、1ーアミノシクロペンタンメタノール、4ーアミノシクロヘキサンメタノール、4ージメチルアミノシクロペンタンメタノール、4ージエチルアミノシクロペンタンメタノール、4ージメチルアミノシクロヘキサンメタノール、4ージエチルアミノシクロヘキサンメタノール、4ージエチルアミノシクロヘキサンメタノールなどのアミノ基含有シクロアルカンメタノール類、βーアラニン、2ーアミノ的酸、3ーアミノ酪酸、2ーアミノイソ酪酸、3ーアミノイ外酪酸、2ーアミノイフ酪酸、3ーアミノイン酪酸、2ーアミノイウ酸、1ーアミノシクロペキサンカルボン酸、4ーアミノシクロヘキサンカルボン酸、4ーアミノシクロヘキサンカルボン酸などが挙げられる。

【0071】また、例えば、アミノ基が直接フェニル基に結合した化合物、アミノ基が炭素鎖を介してフェニル基に結合した化合物なども挙げられる。アミノ基が直接フェニル基に結合した化合物としては、例えばアニリン、ローメチルアニリン、アーメチルアニリン、アーエチルアニリン、アーロピルアニリン、アーインプロピルアニリン、アーロープチルアニリン、アーナーブチルアニリン、ハージメチルアニリン、N、Nージメチルアニリン、アージメチルアニリン、アーメチルアニリン、アーメチルアニリンなどの芳香族アミン類、

【0072】 o-アミノベンジルアルコール、m-アミノベンジルアルコール、p-アミノベンジルアルコール、p-ジメチルアミノベンジルアルコール、p-ジエチルアミノベンジルアルコールなどのアミノベンジルアルコール類、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-デミノフェノールなどのアミノフェノール類、

【0073】mーアミノ安息香酸、pーアミノ安息香酸、pージメチルアミノ安息香酸、pージエチルアミノ安息香酸、pージエチルアミノ安息香酸、pージエチルアミノ安息香酸、が薬が多い。 類などが挙げられる。 該有機カルボン酸、有機アミノ化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して使用される。 該有機カルボン酸、有機アミノ化合物を用いる場合、 感光性組成物におけるその含有量は通常、 感光性組成物に対して質量分率で通常0.001%以上15%以下、好ましくは0.01%以上10%以下である。 該感光性組成物は、通常、溶剤で希釈された状態で基板 (2)上に塗布

される (図 2 (a))。

【0074】該感光性組成物は、例えば回転塗布法(スピンコート法)、流延塗布法、ロール塗布法などの通常の塗布方法で、基板(2)上に塗布する方式を採用することができるが、効果が顕著に現れるのは、スリットノズルから塗布液を流出させて塗布する方式や、スリットノズルから塗布液を流出させて塗布し、引き続き回転させる、いわゆるスリット&スピン方式等のスリットノズルから塗布液を流出させる方式である。

24

【0075】基板(2)としては、例えばガラス基板、シリコン基板などのほか、ポリカーボネート基板、ポリエステル基板、芳香族ポリアミド基板、ポリアミドイミド基板、ポリイミド基板などの樹脂基板を用いることができる。該基板は、シランカップリング剤などの薬品による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング処理、スパッタリング処理、気相反応処理、真空蒸着処理などの前処理が施されていてもよい。感光性組成物を基板(2)上に塗布後、乾燥して溶剤を揮発させることで、基板上に感光性組成物層(1)を形成することができる(図2(a))。該層は、感光性組成物の固形分からなる層であり、その厚さは、通常0.1 μ m~10 μ m、好ましくは0.2 μ m~3.0 μ mである。

【0076】次いで感光性組成物層(1)にフォトマスク(3)を介して光線(4)を照射する(図2(b))。フォトマスク(3)は、例えばガラス板(31)などの表面に遮光層(32)が設けられたものである。遮光層によって光線(4)は遮蔽される。ガラス板のうちの遮光層が遮光層が設けられていない部分は透光部(33)であって、光線は該透光部を透過して感光性組成物層

(1) に照射され、該層(1)は、該透光部のパターンしたがって露光される。光線(4)としては通常、g線(波長436nm)、i線(波長365nm)などの紫外線が用いられる。光線は平行光となって感光性組成物層(1)に照射されることが好ましく、通常はマスクアライナー(図示せず)などを介して照射される。本発明の形成方法によれば、解像度よく着色パターンを形成するので、例えば幅が20 μ m程度以下、さらには10 μ m程度以下、特には5 μ m以下の着色パターンを容易に安定して形成することができる。

【0077】光線の照射量は、用いた(A) 顔料の色や含有量、(B) バインダー樹脂の種類や含有量、(C) 1個以上のエチレン性不飽和結合を有し付加重合可能な化合物の種類や含有量、(D) 光重合開始剤の種類や含有量などに応じて適宜選択されるが、本発明の形成方法によれば、感度よく着色パターン(5) を形成するできるので、通常の着色パターンの形成方法と比較して短時間の照射量でもよい。

【0078】露光後、現像する(図2(c))。現像する には、露光後の感光性組成物層(1)を現像液に接触さ せればよい。現像液に接触することによって、感光性組 成物層のうちで光線が照射されなかった光線未照射領域 (11) が現像液に溶解する。現像液としては、例えば アルカリ性水溶液を用いることができる。アルカリ性水 溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウ ム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリ ウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、 ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウム ヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシ ド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビ シクロー〔5, 4, 0〕-7-ウンデセンなどの水溶性 のアルカリ化合物の水溶液が用いられ、その濃度はアル カリ性水溶液に対して質量分率で通常0.001%以上 10%以下、好ましくは0.01%以上1%以下程度で ある。該アルカリ性水溶液は、メタノール、エタノール などの水溶性の有機溶剤、界面活性剤などを含有してい てもよい。現像液として有機溶剤を用いることもでき、 例えば感光性組成物を希釈するに用いる溶剤として前記 したと同様の有機溶剤を適宜組み合わせて用いてもよ

【0079】現像方法は、特に限定されるものではなく、例えばディップ現像法(浸漬現像法)、シャワー現像法、ペドル現像法(液盛り現像法)などの方法で現像することができる。現像温度は通常10℃~40℃の範囲であり、現像時間は通常10秒~300秒である。現像によって、感光性組成物層のうちの光線が照射されなかった光線未照射領域(11)は現像液に溶解して除去される。その一方で光線が照射された光線照射領域(12)は残って着色パターン(5)を構成する。

[0080]

【実施例】以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこのような実施例によって限定されるものではない。測定用試料の作成について、次に説明する。

【0081】実施例1

〔青色の感光性組成物の製造〕

(B)メタクリル酸とベンジルメタクリル酸との共重合体 [メタクリル酸単位とベンジルメタクリル酸単位との比は、物質量比(モル比)で30:70、酸価は113、 重量平均分子量は25000]0.828質量部、(C) ジペンタエリスリトールへキサアクリレート0.828.質量部、(D)光重合開始剤2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルホリノフェニル)ブタンー1ーオン0.199質量部、(D)光重合開始助剤[2,4ージエチルチオキサントン]0.099質量部及び(E)エポキシ化合物[オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、「スミエポキシESCN-195XL-80」(住友化学工業(株)製)](0.151質量部)

26 ト6.522質量部を混合して混合物1を得た。

【0082】この混合物1と、(A)顔料〔C. I. ピグメントブルー15:6〕(平均粒径 0.06 μm)1.030質量部、(A)顔料〔C. I. ピグメントバイオレット23〕(平均粒径0.04 μm)0.016質量部、(E) ポリエチレンイミン系分散剤0.298質量部及び(F)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5.178質量部の混合物2とを混合して感光性組成物(青色)を得た。

【0083】〔塗膜の溶解性〕ガラス基板〔コーニング 社製、「#7059」〕(3)の表面上に、上記で得た 感光性組成物をスピンコート法で塗布したのち、100 ℃で3分間乾燥して揮発分を揮発させて、感光性組成物 層〔厚さは1.6μm〕(4)を形成した。その塗膜 (5cm×5cm)を25m1のプロピレングリコール モノメチルエーテルアセテートに浸漬し、5分後基板を 観察すると塗膜が溶解し、溶解後のプロピレングリコー ルモノメチルエーテルアセテートは目視で均一な青色着 色溶液の状態になっていた。

20 【0084】実施例1で調製した着色画像形成用感光液をスリットノズルを具備したスピンコーターで塗布したところ、150シート塗布した時点でも着色付着物が検出されなかった。上記感光性樹脂組成物は、感度が高く、また、得られた塗布膜の透過率、コントラスト、解像性、耐溶剤性、液晶セル信頼性も良好である。

【0085】実施例2

〔青色の感光性組成物の製造〕

(B)メタクリル酸とベンジルメタクリル酸との共重合体 [メタクリル酸単位とベンジルメタクリル酸単位との比 30 は、物質量比(モル比)で30:70、酸価は113、重量平均分子量は25000]0.828質量部、(C) ジペンタエリスリトールへキサアクリレート0.828 質量部、(D)光重合開始剤2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-ピペロニル-1,3、5-トリアジン 0.298質量部、(F)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート6.522質量部を混合して混合物1を得た

【0086】この混合物1と、(A)顔料 [C. I. ピグメントブルー15:6] (平均粒径 0.06 μm) 1.030質量部、(A)顔料 [C. I. ピグメントバイオレット23] (平均粒径0.04 μm) 0.016質量部、(E) ウレタン系分散剤0.298質量部及び(F)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテト5.178質量部の混合物2とを混合して感光性組成物(青色)を得た。

【0087】 (塗膜の溶解性) ガラス基板 [コーニング 社製、「#7059」) (3) の表面上に、上記で得た 感光性組成物をスピンコート法で塗布したのち、100 ℃で3分間乾燥して揮発分を揮発させて、感光性組成物

(F)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテー 50 層〔厚さは1.6μm〕(4)を形成した。その塗膜

(5cm×5cm)を25m1のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬し、5分後基板を観察すると童膜が溶解し、溶解後のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートは目視で均一な青色着色溶液の状態になっていた。実施例1で調製した着色画像形成用感光液をスリットノズルを具備したスピンコーターで塗布したところ、150シート塗布した時点でも着色付着物が検出されなかった。上記感光性樹脂組成物は、感度が高く、また、得られた塗布膜の透過率、コントラスト、解像性、耐溶剤性、液晶セル信頼性も良好で10ある。

【0088】比較例1

[青色の感光性組成物の製造]

(B)メタクリル酸とベンジルメタクリル酸との共重合体 [メタクリル酸単位とベンジルメタクリル酸単位との比は、物質量比(モル比)で30:70、酸価は113、 重量平均分子量は25000] 0.828質量部、(C) ジペンタエリスリトールへキサアクリレート0.828 質量部、(D)光重合開始剤 [2-メチルー2ーモルホリノー1-(4-メチルチオフェニル)プロパン-1-オ 20ン] 0.199質量部、(D)光重合開始助剤 [2,4-ジエチルチオキサントン] 0.099質量部及び(F)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート6.522質量部を混合して混合物1を得た。

【0089】この混合物1と、(A)顔料 [C. I. ピグメントブルー15:6] (平均粒径 0.06 μm)
1.030質量部、(A)顔料 [C. I. ピグメントバイオレット23] (平均粒径 0.04 μm) 0.016質量部、(E)変性アクリル系分散剤0.298質量部及び(F)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5.178質量部の混合物2とを混合して感光性組成物(青色)を得た。

【0090】〔塗膜の溶解性〕実施例1で得た感光性組成物に代えて上記で得た感光性組成物を用いる以外は、 実施例1と同様に操作し、得た塗膜をプロピレングリコ ールモノメチルエーテルアセテートに浸漬すると、塗膜の塊が剥がれた。目視で確認できるレベルで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートへの着色がほとんどなかった。比較例1で調製した着色画像形成用感光液をスリットノズルを具備したスピンコーターで塗布したところ、60シート塗布した時点で着色付着物が検出された。

28

[0091]

【発明の効果】本発明の感光性組成物を用いれば、スリット アンド スピン方式により塗布した場合でも、カラーフィルタ上における着色付着異物の生成を抑制することができ、その除去の頻度を低下させることができるので、生産性を向上し得るから工業的価値が大きい。また、本発明の感光性組成物を用いれば、透過率、コントラスト、感度、解像性、耐溶剤性、液晶セル信頼性に優れた着色画像を形成でき、カラーフィルタに好適に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】カラーフィルタの一例を示す模式図である。

【図2】着色パターンの形成工程を示す模式図である。

【図3】着色パターンの形成工程を示す模式図である。

【図4】 着色パターンの形成工程を示す模式図である。

【符号の説明】

1 : カラーフィルタ

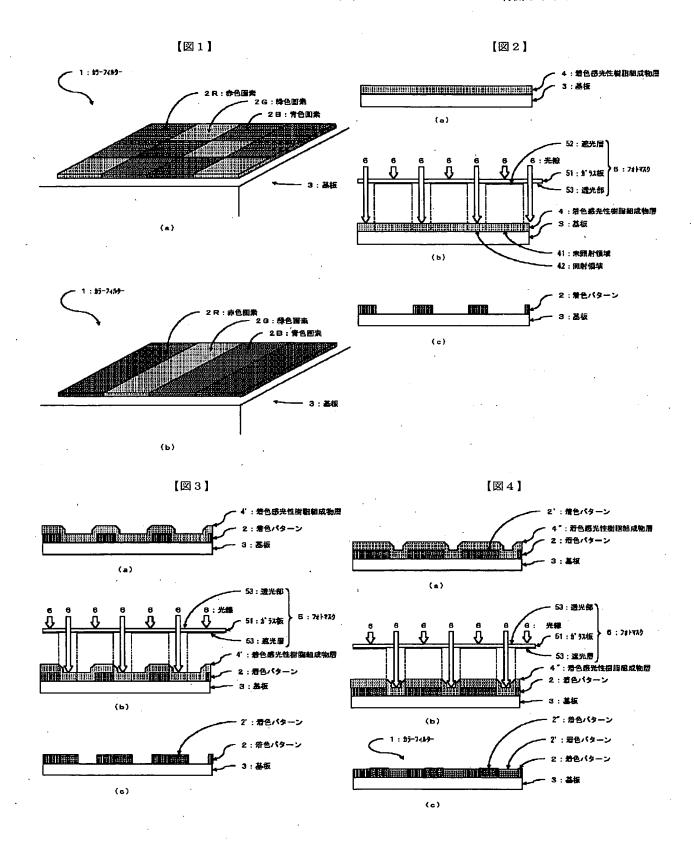
2 : 着色パターン2 R: 赤色画素2': 着色パターン2 G: 緑色画素2": 着色パターン2 B: 青色画素

3 : 基板

4 : 着色感光性層4 : 着色感光性層4 : 着色感光性層

5 : フォトマスク 51:ガラス板

52: 遮光層 53: 透光部 6: 光線



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号			FΙ					テ	-73-	' (参考)
C 0 8 F 292/00			C 0 8 F 292/00								4 J (026
G 0 2 B	5/00				G 0 2 B	5/00)			В	4 J (027
	5/20	101				5/20)	•	1 0	1		
G 0 2 F	1/1335	5 0 5			G 0 2 F	1/13	335		50	5		
G 0 3 F	7/004	5 0 5			G 0 3 F	F 7/004			5 0	5		•
(72)発明者	馬場 宏治				Fターム(参	:考)	2H025	AAO1	AA02	AA04	AA06	AA18
	大阪市此花区着	月出中3丁目1番98号	住	,		• •				AD01		
•	友化学工業株式	会社内	•					BD53	CA00	CB13	CB14	CB43
(72)発明者	市川 幸司							CB52	CB55	CB56	CC03	FA17
	大阪市此花区着	F日出中3丁目1番98号	住				2H042	AA09	AA15	AA26		
,	友化学工業株式	公会社内					2H048	BA02	BA45	BA47	BA48	BB02
(72)発明者	武部 和男							BB14	BB42			
	大阪市此花区着	月出中3丁目1番98号	住				2H091	FA02	Y FBO	4 GA01	i	
	友化学工業株式	会社内					4J011	PA03	PA07	PA44	PA45	PA69
				,			4J026	AA42	AA52	AC00	BA28	BA32
								BA36	BA38	BA39	BA40	
	•						4J027	AC01	AC06	BA19	BA20	BA23
								BA24	BA26	BA29	CA12	CA20
•		•						CA25	CA26	CB10	CC04	CD10